

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-131093

(43)Date of publication of application : 18.05.1999

---

(51)Int.Cl. C11D 7/26  
B23K 1/00  
C11D 7/32  
C11D 7/50  
C23G 1/02  
H01L 21/304  
H01L 21/304  
H05K 3/26

---

(21)Application number : 10-227715

(71)Applicant : KANTO CHEM CO INC  
NEC CORP

(22)Date of filing : 12.08.1998

(72)Inventor : ISHIKAWA NORIO  
MORI KIYOTO  
AOKI HIDEMITSU

(30)Priority

Priority number : 09228943 Priority date : 12.08.1997 Priority country : JP

---

**(54) CLEANING LIQUID****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a cleaning liquid capable of efficiently removing metal impurities on the surfaces of substrates without causing the problems of metal corrosion, storability, environmental loads and the like, and useful for cleaning chemically and mechanically polished wafers or the like by including a specific chelating agent without including hydrogen fluoride.

**SOLUTION:** This cleaning liquid free from hydrogen fluoride and used for cleaning substrates to which metal wirings are applied contains (A) oxalic acid (ammonium) or (B) a polyaminocarboxylic acid such as ethylene diamine tetraacetate (ammonium). The cleaning liquid preferably contains both the components A and B, and can react with Fe of metal impurity to form a ternary complex having good solubility, thereby capable of enhancing cleanability. The cleaning liquid well forms complexes not only with Fe but also with metal impurities such as Mn, Al and Ce, and is thereby effective for cleaning and removing the metal impurities.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 18.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3165801

[Date of registration] 02.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-131093

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 1 1 D	7/26	C 1 1 D	7/26
B 2 3 K	1/00	B 2 3 K	1/00 Y
C 1 1 D	7/32	C 1 1 D	7/32
	7/50		7/50
C 2 3 G	1/02	C 2 3 G	1/02
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-227715	(71) 出願人	591045677 関東化学株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
(22) 出願日	平成10年(1998) 8月12日	(71) 出願人	000004237 日本電気株式会社 東京都港区芝五丁目7番1号
(31) 優先権主張番号	特願平9-228943	(72) 発明者	石川 典夫 埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平9(1997) 8月12日	(72) 発明者	森 清人 埼玉県草加市稲荷1-7-1 関東化学株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 葛和 清司 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄液

(57) 【要約】

【課題】金属を腐食することなく、基板表面の金属不純物を容易に除去することのできる洗浄液であって、環境への負荷、保存性等に問題のない金属配線が施された後の基板を洗浄する洗浄液を提供する。

【解決手段】シュウ酸、シュウ酸アンモニウム、ポリアミノカルボン酸類のうちの少なくとも1つを含むことを特徴とする金属配線が施された後の基板を洗浄する洗浄液。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】金属配線が施された後の基板を洗浄する洗浄液であって、シュウ酸、シュウ酸アンモニウム、ポリアミノカルボン酸類のうちの少なくとも1つを含み、かつフッ化水素を含まないことを特徴とする、前記洗浄液。

【請求項2】シュウ酸とポリアミノカルボン酸類、シュウ酸アンモニウムとポリアミノカルボン酸類、シュウ酸とシュウ酸アンモニウムとポリアミノカルボン酸類の組み合わせのうちのいずれかを含むことを特徴とする、請求項1に記載の洗浄液。

【請求項3】室温で用いられることを特徴とする、請求項2に記載の洗浄液。

【請求項4】ポリアミノカルボン酸を含み、かつpHが3～5であることを特徴とする、請求項1に記載の洗浄液。

【請求項5】化学的機械研磨の後に用いられることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の洗浄液。

【請求項6】化学的機械研磨の後、表面に金属が露出した基板に用いられることを特徴とする、請求項5に記載の洗浄液。

【請求項7】化学的機械研磨の後、表面に金属が露出していない基板に用いられることを特徴とする、請求項5に記載の洗浄液。

【請求項8】金属ブラグの化学的機械研磨の後に用いられることを特徴とする、請求項5に記載の洗浄液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は洗浄液に関するものであって、特に金属配線が施された後の基板の金属汚染を除去するための洗浄液に関する。また、本発明は、とくに半導体製造工程において化学的機械研磨（CMP）の後使用される金属配線を有する基板の洗浄液に関する。

## 【0002】

【従来技術】ICの高集積化に伴い、微量の不純物がデバイスの性能、歩留まりに大きく影響を及ぼすため、厳しいコンタミネーションコントロールが要求されている。すなわち、基板表面の金属不純物濃度を $10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>以下にコントロールすることが要求されており、そのため半導体製造の各工程で各種洗浄液が使用されている。一般に、半導体用基板洗浄液としては硫酸-過酸化水素水、アンモニア水-過酸化水素水-水（SC-1）、塩酸-過酸化水素水-水（SC-2）、希フッ酸などがあり、目的に応じて各洗浄液が単独または組み合わせて使用されている。一方、近年絶縁膜の平坦化、接続孔の平坦化、ダマシン配線等に化学的機械研磨（CMP）技術が半導体製造工程に導入されてきたが、CMP後の基板表面に吸着した金属不純物の洗浄として、例えば月刊セミコンダクターワールド、p. 92、3、1

997には、クエン酸の水溶液が使用されること、さらに国際出願公開公報WO96/26538には、クエン酸水溶液又はエチレンジアミン四酢酸（EDTA）などがフッ化水素とともに使用されることなどが記載されている。また、本願の優先日前の出願に係り優先日後に公開された特開平10-72594（欧州特許公開第812011号）には、クエン酸などの有機酸と錯化剤とを含む洗浄液が記載されている。

## 【0003】

【発明を解決しようとする課題】上記の一般の洗浄液の液性は、酸化性であると同時に、強酸または強アルカリ性であることから、金属配線が施された後の基板を洗浄する場合には、該基板の表面に露出した金属を腐食（エッチング）してしまうことは勿論、金属が絶縁層などに覆われて埋設されている場合であっても、洗浄液の浸透により金属を腐食してしまうため、半導体製造工程において使用することができない場合がある。例えばCMPの応用技術として、現在最も注目されているW（タングステン）-ブラグと呼ばれる層間接続などの技術において、このような洗浄液を使用することは不可能である。一般にメタルのCMPは研磨剤粒子と化学薬品の混合物であるスラリーを供給しながらウェハをバフと呼ばれる布に圧着し、回転させることにより化学的な作用と物理的な作用を併用して、層間絶縁膜や金属材料をポリシングし膜を平坦化する技術であるが、研磨後のシリコン酸化膜表面などには、大量の金属不純物が吸着してしまう問題がある。従ってこのような金属不純物を効率よく除去できる洗浄液が求められている。

【0004】特に、W（タングステン）のCMPでは、研磨速度、加工精度の面から優れているアルミナー硝酸第2鉄のスラリーが一般的に用いられているが、酸化剤に硝酸第2鉄を用いているため、ブランケットWが除去された後、露出したシリコン酸化膜表面にFeが大量に吸着するといった大きな問題を生じる。ここで使用する硝酸第2鉄の濃度が高いため、シリコン酸化膜表面に吸着するFeの表面濃度は $10^{14}$  atoms/cm<sup>2</sup>以上と非常に高く、ウェハのみならず製造ラインの2次汚染も問題となる。従って、次工程に入る前にCMPにより基板に吸着したFeを $10^{10}$  atoms/cm<sup>2</sup>まで除去することが望まれている。前記従来技術におけるフッ化水素を含む洗浄液では、金属不純物の除去は期待できるものの、金属に対する腐食、及び層間絶縁膜をエッチングする問題は解決し得ない。一方、金属に対する腐食の問題を解決するために、W-ブラグのCMP後などに用いられる洗浄液として、前記従来技術におけるクエン酸の水溶液を用いる方法では、金属に対する腐食はなくなるものの、クエン酸水溶液により洗浄した後の基板表面のFeの濃度は約 $10^{13}$  atoms/cm<sup>2</sup>程度であり、決して十分なものとはいえない。

【0005】さらにクエン酸を用いた洗浄液では、充分

な洗浄効果を得るためには20～30%の高濃度にする必要があり、廃液処理など環境への負荷が大きく、またかびが発生しやすく、保存性にも問題がある。以上のとおり、前記の諸問題を総合的に解決する手段は現在のところ知られていない。従って、本発明の課題は、金属を腐食することなく、基板表面の金属不純物を容易かつ効率的に除去することのできる洗浄液であって、環境への負荷、保存性等に問題のない、金属配線が施された後の基板を洗浄する洗浄液を提供することにある。

【0006】

【発明を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、シュウ酸、シュウ酸アンモニウム、ポリアミノカルボン酸類のうちの少なくとも一つを含み、かつフッ化水素を含まない洗浄液が半導体基板の洗浄に良好であること、とくにCMP後のウェハに吸着した金属不純物を良好に洗浄しうることを見いだした。即ち、本発明はシュウ酸、シュウ酸アンモニウム、ポリアミノカルボン酸類のうちの少なくとも一つを含み、かつフッ化水素を含まないことを特徴とする金属配線が施された後の基板を洗浄する洗浄液である。本発明におけるシュウ酸、シュウ酸アンモニウム又はポリアミノカルボン酸類はFeと錯体を形成し安定度定数も大きいので、Feの洗浄に用いることができるが、とりわけシュウ酸又はシュウ酸アンモニウムはポリアミノカルボン酸類と併用することにより高い洗浄力が得られる。これはFeとシュウ酸及びポリアミノカルボン酸が、より溶解性のよい三元錯体を形成するため、洗浄性がより高まるものと考えられる。

【0007】更に本発明の洗浄液は、その他スラリーに起因する例えばMn、Al、Ce等の金属不純物の洗浄にも有効である。その理由は以下のとおりと考えられる。

・Mnとシュウ酸の錯体の安定度定数は大きく、その塩はシュウ酸水溶液に溶解性が高い。

・Alとシュウ酸の錯体の安定度定数はクエン酸と比較して非常に大きい。

・Ceはエチレンジアミン四酢酸(EDTA)と安定な錯体を作る上に、Ceのシュウ酸塩はEDTAのアルカリ溶液によく溶解する。

以上のことから、Feだけでなく、その他スラリーから起因する金属不純物などについても、十分な効果を発揮する。

【0008】また、本発明の洗浄液の液性は酸性であっても、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、タングステン、チタン、チタナイトライドなどの金属を腐食しない好ましい特性を有している。従って、本発明は、金属配線が施された後の基板であって、その表面に金属が露出しているものであっても、露出していないものであっても、該金属を腐食することがないため、CMP後の基板表面に吸着した金属不純物の洗浄に有効であり、さ

らにまた、電子部品を構成するプリント基板やダマシン構造をもつ金属配線においても、金属配線部をエッチングすることなく、基板上に残留する金属汚染物を除去することに有効である。しかも、本発明の洗浄液はクエン酸洗浄液に比べ、その1/10の濃度で十分な洗浄効果を発揮し、かつかびが発生する恐れがなく、さらに環境への負荷を大幅に改善することができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の金属配線が施された後の基板を洗浄する洗浄液は洗浄液中のシュウ酸又はシュウ酸アンモニウムの濃度が0.1～10wt%、特に好ましくは1.0～6wt%のものである。シュウ酸の濃度が低すぎるとは洗浄効果は十分に発揮されず、高濃度にした場合、濃度に見合う効果が期待できず、更に結晶が析出する恐れがある。

【0010】また、ポリアミノカルボン酸類としては、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、トランス-1,2-シクロヘキサジエタミン四酢酸(CyDTA)、ニトリロトリ酢酸(NTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸(DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン-N, N', N'-トリ酢酸(EDTA-OH)等の化合物およびそのアンモニウム塩が好ましい。一般にこれらの化合物は遊離酸あるいは塩の形で用いられるが、遊離酸は水あるいは酸に対する溶解性が低く、高濃度の溶液を調製するには不向きである。従って、高濃度の溶液を調製するためには水溶性の塩を用いる必要があり、半導体製造用には特性に悪影響を及ぼさないアンモニウム塩などの金属を含まない塩が最も好ましい。

【0011】ポリアミノカルボン酸の濃度としては、0.0001～5wt%、特に好ましくは0.001～0.1wt%である。濃度が低い場合は、洗浄効果が十分でなく、また高すぎても、それに見合う効果が期待できない。またその洗浄液のpHは3～5のものが用いられる。以下に本発明の実施例を比較例と共に示し、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0012】

【比較例】

比較例1

硝酸第2鉄水溶液に浸漬し予め汚染した酸化膜付きシリコンウェハを、全反射蛍光X線装置(テクノス製TREX-610T)を用いウェハ表面のFeの濃度を測定した。次に、200gのクエン酸を水800gに溶解し、20重量%水溶液として40℃、3min洗浄し、水洗、乾燥後再びウェハ表面のFeの濃度を測定しFeの除去能力を評価した(表4)。

【0013】

【実施例】

実施例1 (シュウ酸濃度と除去能力)

洗浄液としてシュウ酸を水に溶解して0.1、1.0、3.4重量%の各水溶液を調製した。各洗浄液を用いて、比較例1と同様に液温40℃、3minでFeの除去能力を評価した(表1)。

	シュウ酸濃度	Fe表面濃度( $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> )
洗浄前	—	20000
洗浄後	0.1%	473
	1.0%	23
	3.4%	11

【0014】実施例2(処理温度と除去能力) 10minでFeの除去能力を評価した(表2)。  
 洗浄液としてシュウ酸3.4gを水96.6gに溶解して調製した3.4重量%の水溶液を用いて、処理温度を23、30、40℃に変化させ、比較例1と同様に3minでFeの除去能力を評価した(表2)。

	処理温度	Fe表面濃度( $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> )
洗浄前	—	20000
洗浄後	23℃	17
	30℃	16
	40℃	11

【0015】実施例3(pHと除去能力) 20minでFeの除去能力を評価した(表3)。  
 シュウ酸3.4重量%水溶液にアンモニアを添加し、pH3.0、4.0、5.0、6.5の洗浄液を調製した。各洗浄液を用いて比較例1と同様に液温40℃、3minでFeの除去能力を評価した(表3)。

	pH	Fe表面濃度( $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> )
洗浄前	—	20000
洗浄後	0.8	11
	3.0	17
	4.0	18
	5.0	14
	6.5	25

【0016】実施例4  
 洗浄液としてシュウ酸アンモニウム3.4重量%水溶液を調製し、比較例1と同様に液温40℃、3minでFeの除去能力を評価した(表4)。

#### 実施例5

洗浄液としてシュウ酸5.0g、シュウ酸アンモニウム2.9gを水96.6gに溶解して調製したシュウ酸とシュウ酸アンモニウムの混合液を用いて、比較例1と同様に液温40℃、3minでFeの除去能力を評価した(表4)。

#### 実施例6

シュウ酸3.4g、エチレンジアミン四酢酸0.1gを水96.5.9gに溶解して調製した水溶液を洗浄液として、比較例1と同様に液温40℃、3minでFeの除去能力を評価した(表4)。

#### 【0017】実施例7

シュウ酸3.4g、トランス-1,2-シクロヘキサジエジン四酢酸0.1gを水96.5.9gに溶解して調製した水溶液を洗浄液として、比較例1と同様に液温40℃、3minでFeの除去能力を評価した(表4)。

#### 実施例8

洗浄液としてエチレンジアミン四酢酸0.1gを水99.9gに溶解して調製した水溶液を用いて、比較例1と同様に液温40℃、3minでFeの除去能力を評価した(表4)。比較例1、実施例4～8の結果を表4に示す。

#### 【表4】

表4

	Fe表面濃度( $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> )
洗浄前	11996
比較例1	2209
実施例4	25.1
実施例5	10.6
実施例6	1.9
実施例7	2.3
実施例8	6.7

#### 【0018】実施例9(各種金属に対するエッチング性)

各金属膜付き基板をシュウ酸3.4%水溶液またはクエン酸10%水溶液に40℃、60min浸漬した後、水

洗、スピン乾燥後、金属膜の膜厚を蛍光X線膜厚計で測定し、膜減り量を求めた（表5）。 \*【表5】

\* 表5

	膜減り量 (Å)	
	タングステン(W)	チタンナイトライド(Tin)
シュウ酸	25	7
クエン酸	117	8

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 Q
	6 4 7		6 4 7 A
H 0 5 K 3/26		H 0 5 K 3/26	E

(72)発明者 青木 秀充  
 東京都港区芝5丁目7番1号 日本電気株  
 式会社内

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 13 年 3 月 13 日 (2001. 3. 13)

【公開番号】特開平 11-131093

【公開日】平成 11 年 5 月 18 日 (1999. 5. 18)

【年通号数】公開特許公報 11-1311

【出願番号】特願平 10-227715

【国際特許分類第 7 版】

C11D 7/26

B23K 1/00

C11D 7/32

7/50

C23G 1/02

H01L 21/304 622

647

H05K 3/26

【F I】

C11D 7/26

B23K 1/00 Y

C11D 7/32

7/50

C23G 1/02

H01L 21/304 622 Q

647 A

H05K 3/26 E

【手続補正書】

【提出日】平成 12 年 2 月 18 日 (2000. 2. 18)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属配線が施された後の基板を洗浄する洗浄液であって、シュウ酸と、エチレンジアミン四酢酸、トランス-1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸及びそれらのアンモニウム塩のうちの少なくとも 1 つとから本質的になり、かつフッ化水素を含まないことを特徴とする、前記洗浄液。

【請求項 2】0.0001~0.01wt%のエチレンジアミン四酢酸又はそのアンモニウム塩を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の洗浄液。

【請求項 3】室温で用いられることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の洗浄液。

【請求項 4】化学的機械研磨の後に用いられることを特徴とする、請求項 1~3 のいずれかに記載の洗浄液。

【請求項 5】化学的機械研磨の後、表面に金属が露出し

た基板に用いられることを特徴とする、請求項 4 に記載の洗浄液。

【請求項 6】化学的機械研磨の後、表面に金属が露出していない基板に用いられることを特徴とする、請求項 4 に記載の洗浄液。

【請求項 7】金属ブラグの化学的機械研磨の後に用いられることを特徴とする、請求項 4 に記載の洗浄液。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【発明を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、シュウ酸と、エチレンジアミン四酢酸、トランス-1,2-シクロヘキサジアミン四酢酸及びそれらのアンモニウム塩のうちの少なくとも 1 つとから本質的になり、かつフッ化水素を含まない洗浄液が半導体基板の洗浄に良好であること、とくに CMP 後のウェハに吸着した金属不純物を良好に洗浄しうることを見いだした。即ち、本発明はシュウ酸と、エチレンジアミン四酢酸、トランス-1,2-シク



ロヘキサンジアミン四酢酸及びそれらのアンモニウム塩のうちの少なくとも1つとから本質的になり、かつフッ化水素を含まないことを特徴とする金属配線が施された後の基板を洗浄する洗浄液である。本発明におけるシュウ酸又はポリアミノカルボン酸類はFeと錯体を形成し安定度定数も大きいため、Feの洗浄に用いることができるが、とりわけシュウ酸とポリアミノカルボン酸類とを併用することにより高い洗浄力が得られる。これはFeとシュウ酸及びポリアミノカルボン酸が、より溶解性のよい三元錯体を形成するため、洗浄性がより高まるものと考えられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】ポリアミノカルボン酸又はそのアンモニウム塩の濃度としては、0.0001～5wt%、特に好ましくは0.001～0.1wt%である。濃度が低い場合は、洗浄効果が十分でなく、また高すぎても、それに見合う効果が期待できない。以下に本発明の実施例を比較例と共に示し、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。